

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-525327

(P2001-525327A)

(43)公表日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(51)Int.Cl.  
C 0 7 F 9/30  
C 0 8 K 5/5313  
C 0 9 K 21/12

識別記号

F I  
C 0 7 F 9/30  
C 0 8 K 5/5313  
C 0 9 K 21/12

テ-マコ-ト (参考)  
4 H 0 2 8  
4 H 0 5 0  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21)出願番号 特願2000-523219(P2000-523219)  
(86) (22)出願日 平成10年11月17日 (1998.11.17)  
(85)翻訳文提出日 平成12年5月26日 (2000.5.26)  
(86)国際出願番号 PCT/EP98/07350  
(87)国際公開番号 WO99/28327  
(87)国際公開日 平成11年6月10日 (1999.6.10)  
(31)優先権主張番号 197 52 735. 3  
(32)優先日 平成9年11月28日 (1997.11.28)  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)  
(31)優先権主張番号 198 51 729. 7  
(32)優先日 平成10年11月10日 (1998.11.10)  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ  
シユレンクテル・ハフツング  
ドイツ連邦共和国、65929フランクフル  
ト・アム・マイン、ブリューニングストラ  
ーゼ、50  
(72)発明者 ヴェーファリング・ノルベルト  
ドイツ連邦共和国、D-50354 ヒュルト、  
シェースペルクストラーゼ、13  
(72)発明者 シュミツツ・ハンス-ペーター  
ドイツ連邦共和国、D-50321 ブリュー  
ル、アム・レーマーカナール、12ア  
(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジアルキルホスフィン酸塩の製造方法

(57)【要約】

本発明は、a) アルキル亜ホスホン酸および/またはホスフィン酸および/またはそれらのアルカリ金属塩を遊離基開始剤の存在下にオレフィンと反応させてジアルキルホスフィン酸および/またはそのアルカリ金属塩を得、b) a) に従って得られたジアルキルホスフィン酸および/またはそのアルカリ金属塩をMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび/またはKの金属化合物と反応させて、これら金属のジアルキルホスフィン酸塩を得ることを特徴とする、ジアルキルホスフィン酸塩を製造する方法に関する。本発明は更に本発明の方法で製造したジアルキルホスフィン酸金属塩を難燃剤の製造に用いることに関する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ジアルキルホスフィン酸塩を製造する方法において、

- a) アルキル亜ホスホン酸および／またはホスフィン酸および／またはそれらのアルカリ金属塩を遊離基開始剤の存在下にオレフィンと反応させてジアルキルホスフィン酸および／またはそのアルカリ金属塩を得、
- b) a) に従って得られたジアルキルホスフィン酸および／またはそのアルカリ金属塩をMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび／またはKの金属化合物と反応させて、これら金属のジアルキルホスフィン酸塩を得ることを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 遊離基開始剤としてアゾ化合物を使用する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 アゾ化合物がカチオン系および／または非カチオン系アゾ化合物である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 カチオン系アゾ化合物として2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドまたは2, 2' -アゾビス(N, N' -ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドを使用する請求項2または3に記載の方法。

【請求項5】 非カチオン系アゾ化合物としてアゾビス(イソブチロニトリル)、4, 4' -アゾビス(4-シアノペンタン酸)または2, 2' -アゾビス(2-メチルイソブチロニトリル)を使用する請求項2または3に記載の方法。

【請求項6】 遊離基開始剤として無機系過酸化物および／または有機系過酸化物遊離基開始剤を使用する請求項1に記載の方法。

【請求項7】 無機系過酸化物遊離基開始剤として過酸化水素、ペルオキソ二硫酸アンモニウムおよび／またはペルオキソ二硫酸カリウムを使用する請求項6に記載の方法。

【請求項8】 有機系過酸化物遊離基開始剤としてジベンゾイルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシドおよび／または過酢酸を使用する請求項6に記載の方法。

【請求項9】 金属化合物が金属酸化物、-水酸化物、-酸化物水酸化物、-硫酸塩、-酢酸塩、-硝酸塩、-塩化物および/または-アルコキシドである請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】 金属化合物が水酸化アルミニウムまたは硫酸アルミニウムである請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】

- a) ホスフィン酸のアルカリ金属塩をカチオン系遊離基開始剤の存在下でオレフィンと反応させてジアルキルホスフィン酸のアルカリ金属塩を得、
- b) a) に従って得られたジアルキルホスフィン酸のアルカリ金属塩をアルミニウム化合物と反応させて、アルミニウムのジアルキルホスフィン酸塩を得る請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】 段階a) に従って得られた生成物混合物を更に精製せずに金属化合物と反応させる請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】 段階a) に従って得られた生成物混合物を後処理しそしてその後で段階a) で得られたジアルキルホスフィン酸および/またはそのアルカリ金属塩だけを金属化合物と反応させる請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項14】 オレフィンとして線状のまたは枝分かれした $\alpha$ -オレフィンを使用する請求項1～13のいずれか一つに記載の方法。

【請求項15】 オレフィンとして二重結合が内在するもの、炭素原子数4～10の環状-または開鎖ジエンおよび/またはポリエンを使用する請求項1～14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】 オレフィンとしてエチレン、n-、i-プロピレン、n-、i-ブテン、n-、i-ペンテン、n-、i-ヘキセン、n-、i-オクテン、1-デセン、1,3-シクロオクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、シクロペンタジエンおよび/または2,4,4-トリメチルペンテン異性体混合物を使用する請求項1～14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項17】 オレフィンが官能性基を持つ請求項1～16のいずれか一つに記載の方法。

【請求項18】 アルキル亜ホスホン酸および／またはそのアルカリ金属塩がメチル亜ホスホン酸またはエチル亜ホスホン酸および／またはそれらのアルカリ金属塩である請求項1～17のいずれか一つに記載の方法。

【請求項19】 段階a)での反応を40～130℃の温度で行なう請求項1～18のいずれか一つに記載の方法。

【請求項20】 段階a)での反応を70～110℃の温度で行なう請求項1～19のいずれか一つに記載の方法。

【請求項21】 段階b)での反応を20～150℃の温度で行なう請求項1～20のいずれか一つに記載の方法。

【請求項22】 段階b)での反応を80～120℃の温度で行なう請求項1～21のいずれか一つに記載の方法。

【請求項23】 段階a)および段階b)での反応を酢酸媒体中で行なう請求項1～22のいずれか一つに記載の方法。

【請求項24】 請求項1～23のいずれか一つに記載の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩を難燃剤の製造に用いる方法。

【請求項25】 請求項1～23のいずれか一つに記載の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩を熱可塑性ポリマー例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレンまたはポリアミド並びに熱可塑性樹脂の為の難燃剤の製造の為に用いる方法。

【請求項26】 請求項1～23のいずれか一つに記載の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩をポリマー成形材料の添加剤として用いる方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、ジアルキルホスフィン酸塩を製造する方法およびその方法で製造されたジアルキルホスフィン酸塩の用途に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

有機磷含有酸のアルミニウム塩は難燃剤として公知である。これらは色々な方法で製造できる。

**【0003】**

ドイツ特許出願公開（A）第0，299，922号明細書には、アルミニウムを磷酸、ホスホン酸またはそれらのエステルと反応させることによって磷酸エステルおよびホスホン酸エステルのアルミニウム塩を製造する方法が開示されている。

**【0004】**

ヨーロッパ特許出願公開（A）第0，245，207号明細書に開示された方法の場合には、アルミニウム化合物をアルキルホスホン酸ジエステルと反応させて相応するアルミニウム塩としている。

**【0005】**

ヨーロッパ特許出願公開（A）第0，327，496号明細書によれば、水酸化アルミニウムとアルキルホスホン酸ジエステルとを水の不存在下に約180℃で反応させて同様にホスホン酸半エステルのアルミニウム塩が得られる。

**【0006】**

ヨーロッパ特許出願公開（A）第699，708号明細書には、防炎加工されたポリエステル成形材料が開示されており、この場合にはポリエステルをホスフィン酸またはジホスフィン酸のカルシウムーまたはアルミニウム塩を添加して難燃加工している。上記の塩は相応するジアルキルホスフィン酸と水酸化カルシウムまたは—アルミニウムと反応させることによって得られる。

**【0007】**

ドイツ特許出願公開（A）第2,447,727号明細書にはホスフィン酸またはジホスフィン酸の塩を含有する低燃焼性ポリアミド成形材料が開示されている。

#### 【0008】

しかしながら上記の各方法は、適する有機磷化合物を最初に煩雑な方法で製造しなければならないという欠点がある。これは、アルミニウム塩が難燃剤としての用途で最も良好な結果をもたらすジアルキルホスフィン酸に特に当てはまり、これについては同様に幾つかの合成法が開示されている。

#### 【0009】

ドイツ特許出願公開（A1）第2,100,779号明細書にはアルキル亜ホスホン酸エステルに炭素原子数2～22のオレフィンを付加することによってジアルキルホスフィン酸アルキルエステルを製造する方法が開示されている。

#### 【0010】

これについても、均質な生成物を高収率でもたらす経済的な合成法が従来にはない。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

それ故に本発明の課題は、特に簡単で経済的な方法でジアルキルホスフィン酸あるいはそのアルカリ塩だけでなく、所望の目的生成物、即ち特定の金属のジアルキルホスフィン酸塩を製造できる、ジアルキルホスフィン酸塩を製造する方法を提供することである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

この課題は、

- a) アルキル亜ホスホン酸および／またはホスフィン酸および／またはそれらのアルカリ金属塩を遊離基開始剤の存在下にオレフィンと反応させてジアルキルホスフィン酸および／またはそのアルカリ金属塩を得、
- b) a) に従って得られたジアルキルホスフィン酸および／またはそのアルカリ金属塩をMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、

Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび／またはKの金属化合物と反応させて、これら金属のジアルキルホスフィン酸塩を得ることを特徴とする、冒頭に記載の方法によって解決される。

【0013】

遊離基開始剤としてアゾ化合物を使用するのが有利である。

【0014】

アゾ化合物はカチオン系および／または非カチオン系アゾ化合物であるのが有利である。

【0015】

カチオン系アゾ化合物として2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドまたは2, 2' -アゾビス(N, N' -ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドを使用するのが有利である。

【0016】

非カチオン系アゾ化合物としてはアゾビス(イソブチロニトリル)、4, 4' -アゾビス(4-シアノペンタン酸)または2, 2' -アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を使用するのが好ましい。

【0017】

遊離基開始剤としては無機系過酸化物および／または有機系過酸化物遊離基開始剤を使用するのが有利である。

【0018】

無機系過酸化物遊離基開始剤としては過酸化水素、ペルオキソ二硫酸アンモニウムおよび／またはペルオキソ二硫酸カリウムを使用するのが有利である。

【0019】

有機系過酸化物遊離基開始剤としてはジベンゾイルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシドおよび／または過酢酸を使用するのが有利である。

【0020】

適する遊離基開始剤の広範な選択は例えば(Houben-Weyl, 追補卷 20、"Polymerisation durch radikalische Initiierung(遊離基開始重合)"、第15~74頁)に説明している。

## 【0021】

金属化合物は金属酸化物、-水酸化物、-酸化物水酸化物、-硫酸塩、-酢酸塩、-硝酸塩、-塩化物および／または-アルコキシドであるのが有利である。

## 【0022】

金属化合物は水酸化アルミニウムまたは硫酸アルミニウムであるのが特に有利である。

## 【0023】

a) ホスフィン酸のアルカリ金属塩をカチオン系遊離基開始剤の存在下でオレフィンと反応させてジアルキルホスフィン酸塩を得、そして  
b) a) に従って得られたジアルキルホスフィン酸のアルカリ金属塩をアルミニウム化合物と反応させて、アルミニウムのジアルキルホスフィン酸 塩を得る  
のが好ましい。

## 【0024】

ホスフィン酸のアルカリ金属塩の代わりに遊離酸の水溶液も同様に問題なしに使用できる。

## 【0025】

段階 a) で得られた生成物混合物は更に精製せずに金属化合物と反応させるのが有利である。

## 【0026】

本発明の別の実施態様では、段階 a) で得られた生成物混合物を後処理しそしてその後で段階 a) で得られたジアルキルホスフィン酸および／またはそれのアルカリ塩を金属化合物と反応させる。

## 【0027】

オレフィンとして線状のまたは枝分かれした $\alpha$ -オレフィンを使用するのが有利である。

## 【0028】

オレフィンとしては二重結合が内在するもの、炭素原子数 2 ~ 20 の環状-または開鎖ジエンおよび／またはポリエンを使用するのが有利である。

## 【0029】

オレフィンとしてはエチレン、n-、i-プロピレン、n-、i-ブテン、n-、i-ペンテン、n-、i-ヘキセン、n-、i-オクテン、1-デセン、1,3-シクロオクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンおよび/または2,4,4-トリメチルペンテン異性体混合物を使用するのが好ましい。

## 【0030】

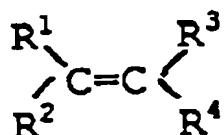
オレフィンは官能性基を有していてもよい。

## 【0031】

オレフィンとしては一般式

## 【0032】

## 【化1】



【式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は互いに同一であるか異なり、水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、フェニル、ベンジルまたはアルキル置換された芳香族基である。】

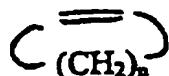
で表される化合物が適している。

## 【0033】

同様に式

## 【0034】

## 【化2】



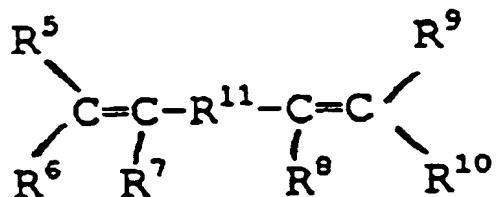
で表される環状オレフィン、特にシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンおよびシクロデセンが適している。

## 【0035】

式

【0036】

【化3】



[式中、R<sup>5</sup>～R<sup>10</sup>は互いに同一であるか異なり、水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基でありそしてR<sup>11</sup>は(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)<sub>n</sub>であり、ただしnは0～6である。]

で表される開鎖ジエンでもよい。この場合、ブタジエン、イソプレンおよび1,5-ヘキサジエンであるのが有利である。

【0037】

シクロジエンとしては1,3-シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンおよび1,5-シクロオクタジエン並びにノルボルナジエンが有利である。

【0038】

アルキル亜ホスホン酸および/またはそのアルカリ塩はメチル亜ホスホン酸またはエチル亜ホスホン酸および/またはそれらのアルカリ金属塩であるのが有利である。

【0039】

段階a)での反応は40～130℃の温度で行なうのが好ましい。

【0040】

段階a)での反応は70～110℃の温度で行なうのが特に好ましい。

【0041】

段階b)での反応を20～150℃の温度で行なうのが好ましい。

【0042】

段階b)での反応は80～120℃での温度行なうのが特に好ましい。

【0043】

段階a) および段階b) での反応は酢酸媒体中で行なうのが好ましい。

【0044】

段階b) での反応も水性媒体中で行うのが有利である。

【0045】

この場合、段階b) での反応はそれぞれの系のジアルキルホスフィン酸／金属化合物にとって最適なpH値に、塩を沈殿させるために調整した後に行う。

【0046】

本発明の対象は、特に、ホスフィン酸塩ナトリウムをカチオン性または非カチオン性遊離基開始剤の存在下でまたは過酸化物遊離基開始剤の存在下でエチレンと反応させてジエチルホスフィン酸ナトリウムを主生成物として得る方法にも関する。

【0047】

この生成物は本発明に従って水酸化アルミニウムまたは硫酸アルミニウムと反応してジエチルホスフィン酸アルミニウム塩をもたらす。

【0048】

本発明は更に本発明の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩を難燃剤の製造に用いることにも関する。

【0049】

特に、本発明は本発明の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩を熱可塑性ポリマー例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレンまたはポリアミド並びに熱可塑性樹脂の為の反応性難燃剤の製造の為に用いることに関する。

【0050】

また本発明は本発明の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩をポリマー成形材料の添加剤として用いることにも関する。

【0051】

【実施例】

本発明を以下の実施例によって説明する：

実施例1：

## a) メチルエチルホスフィン酸の製造：

1000 g (12.5モル) のメチル亜ホスホン酸を 50 g (0.18モル、1.5モル%) の 2, 2' -アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロライドと一緒にオートクレーブ中に最初に導入しそしてこの混合物を攪拌下に最初に 60 °C に加熱する。その後にエチレンを反応器中に 20 bar の圧力で飽和状態まで導入する。最高 81 °C で 17 時間の反応時間の後に反応器を圧力開放しそして冷却する。収量は 1.35 kg である。

<sup>31</sup> P-NMR	メチルエチルホスフィン酸：	92.4モル%
	メチルブチルホスフィン酸：	6.2モル%
	メチル亜ホスホン酸：	0.9モル%
	未知の成分：	0.5モル%。

## 【0052】

## b) アルミニウム塩の製造：

メチルエチルホスフィン酸およびメチルブチルホスフィン酸を主成分とする a) に従って得られた 1100 g の混合物を 2800 mL の酢酸に溶解し、270 g (3.4モル) の水酸化アルミニウムを添加する。この混合物還流下に 5 時間加熱し、次いで冷却し、吸引濾過しそして真空乾燥室で 135 °C で乾燥する。全部で 1172 g の生成物が得られる。これは 97 % の収率に相当する。メチルエチルホスフィン酸のアルミニウム塩の含有量は 93.2 モル% であり、メチルブチルホスフィン酸のアルミニウム塩は 6.1 モル% である。

## 【0053】

実施例 2：

## a) ジエチルホスフィン酸 (Na-塩として) の製造：

2.2 kg (20.7モル) のホスフィン酸ナトリウム 1 水和物を 8 kg (7.62モル) の酢酸に溶解しそして 16 L のエナメル加工したスチール製のジャケット付耐圧反応器に最初に導入する。反応混合物を 85 °C まで加熱した後に、5 bar に調整した減圧弁を通して反応器中にエチレンを飽和状態まで導入する。反応を定常的攪拌下に、250 mL の水に 56 g (1モル%) の 2, 2' -アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロライドを溶解した溶液の計量供給

によって開始し、この遊離器開始剤の計量供給速度によって、反応器内の反応温度が約5 barの平均圧でのエチレンの定常的供給下に80℃のジャケット温度にて95℃以上に上昇しない様に制御する。計量供給時間は全部で3時間である。この混合物をその後に85℃で更に3時間反応させる。反応器を圧力開放し、室温に冷却しそして内容物を分析する。

<sup>31</sup> P-NMR	ジエチルホスフィン酸ナトリウム塩：	87.0モル%
	エチルブチルホスフィン酸ナトリウム塩：	11.9モル%
	モノエチルホスフィン酸ナトリウム塩：	0.9モル%
	ホスフィン酸ナトリウム塩：	0.1モル%
	未知の成分：	0.1モル%。

#### 【0054】

全重量は11.7kgである。これは1.2kgのエチレン吸収量に相当する（理論値の100%）。

#### 【0055】

##### b) ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩の製造：

ジエチルホスフィン酸ナトリウム塩を主成分とするa)に従って得られた80gの混合物を2500mLの酢酸に溶解し、次に38g(0.48モル)の水酸化アルミニウムを添加する。次いで還流下に約4時間加熱し、冷却しそして濾別する。得られる固体を最初に1Lの冰酢酸で洗浄し、次いで1Lの蒸留水でそして最後に500mLのアセトンで洗浄し、次に130℃で減圧下に乾燥する。

収量：183g（理論値の92%）。

#### 【0056】

##### 実施例3：

##### a) ジエチルホスフィン酸(Na-塩として)の製造：

2.12kg(20モル)のホスフィン酸ナトリウム1水和物を7kgの酢酸に溶解しそして16Lのエナメル加工されたスチールより成るジャケット付耐圧反応器に最初に導入する。反応混合物を100℃に加熱した後に、5barに調整した減圧弁を通して反応器中にエチレンを飽和状態まで導入する。500mLの酢酸に32.8g(1モル%)のアゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)

) を溶解した溶液を、5 bar のエチレン圧および100～105℃の温度で定常的攪拌下に6時間にわたって一様に計量供給する。1時間の後反応時間の後に反応器を放圧し、室温に冷却しそして内容物を分析する。

<sup>31</sup> P-NMR	ジエチルホスフィン酸ナトリウム塩：	91.3モル%
	ブチルエチルホスフィン酸ナトリウム塩：	7.7モル%
	エチルホスホン酸ナトリウム塩：	0.7モル%
	未知の成分：	0.3モル%。

### 【0057】

エチレン吸収量は1160gである(理論値の100%)。

### 【0058】

b) ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩の製造：

a) に従って得られた溶液に520g(6.67モル)の水酸化アルミニウムを添加し、4時間80℃に加熱しそして更に4時間還流下に加熱する。次いで得られる固体を濾別し、相前後して各2Lの酢酸および2Lの水でそれぞれ2度洗浄しそして130℃で減圧下に乾燥する。収量：2210g(理論値の85%)。

。

### 【0059】

#### 実施例4：

a) ジエチルホスフィン酸の製造：

2.64kg(20モル)の50%濃度ホスフィン酸水溶液と7kgの酢酸との混合物をエナメル加工されたスチールより成る16Lのジャケット付耐圧反応器に最初に導入する。反応混合物を100℃に加熱した後に、5barに調整した減圧弁を通してエチレンを反応器中に飽和状態まで導入する。5barのエチレン圧および100～105℃の温度で定常的攪拌下に6時間にわたって、500mLの酢酸に56g(1モル%)の4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)を溶解した溶液を一様に計量供給する。1時間の後反応時間の後に反応器を放圧し、室温に冷却しそして内容物を分析する。

<sup>31</sup> P-NMR	ジエチルホスフィン酸：	90.6モル%
	ブチルエチルホスフィン酸：	8.4モル%

エチル亜ホスホン酸： 0.8モル%  
 未知の成分： 0.2モル%。

## 【0060】

エチレン吸収量は1160gである（理論値の100%）。

## 【0061】

b) ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩の製造：  
 a) に従って得られた溶液を回転式蒸発器で主として溶剤の酢酸を除き、次いで10Lの水と混合する。1時間の間にAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・14H<sub>2</sub>Oの4500g(3.5モル)の4.6%濃度水溶液を添加する。次いで得られる固体を濾別し、相前後して各2Lの酢酸および2Lの水でそれぞれ2度洗浄しそして130℃で減圧下に乾燥する。収量：2520g(理論値の82%)。

## 【0062】

実施例5：

a) ジオクチルホスフィン酸(Na-塩)の製造：  
 搅拌機、還流冷却器および計量供給器を備えた2Lの三首フラスコに42.4g(0.4モル)のホスフィン酸ナトリウム1水和物、134.4g(1.2モル)の1-オクテンおよび1kgの酢酸より成る混合物に激しい定常的搅拌下に95℃で16時間にわたって、50gの酢酸に1.5g(2モル%)の2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を溶解した溶液を一様に計量供給する。1時間の後反応および室温への冷却の後に内容物を分析する：

<sup>31</sup>P-NMR ジオクチルホスフィン酸： 94.1モル%  
 ヘキサデシルオクチルホスフィン酸： 4.2モル%  
 オクチル亜ホスホン酸： 1.1モル%  
 未知の成分： 0.6モル%。

## 【0063】

b) ジオクチルホスフィン酸のアルミニウム塩の製造：  
 a) に従って得られた溶液に10.4g(0.13モル)の水酸化アルミニウムを添加し、80℃で4時間加温し、更に還流下に16時間加熱する。次いで得られる固体を濾別し、相前後して各200mLの酢酸および200mLの水でそ

れぞれ2度洗浄しそして130℃で減圧下に乾燥する。収量:90g(理論値の75%)。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/EP 98/07350
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07F9/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 957 931 A (LYLE A. HAMILTON) 25 October 1960 see examples 10,21,60-67	1-26
X	E.E. NIFANT'EV: "Acid catalysis in the hydrophosphorylation of olefins" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 50, no. 8/1, - August 1980 pages 1416-1423, XP002093427 NEW YORK US see the whole document	1-26
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'B' earlier document but published on or after the international filing date		
'C' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'D' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'E' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
'F' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'G' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'H' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'I' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
17 March 1999	01/04/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentsteen 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Beslier, L	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/07350

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	E.E. NIFANT'EV: "Hydrophosphorylation of cyclopentenes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 61, no. 1/1, - January 1991 pages 83-92, XP002093428 NEW YORK US see the whole document	1-26
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 16, 14 October 1968 Columbus, Ohio, US; abstract no. 067487, page 6310; column 2; XP002093429 see abstract & PETROV K.A.: "Dialkylphosphinic acids" KHIM. ORG. SOEDIN. FOSFORA, AKAD. NAUK SSSR, OTD. OBSHCH. TEKH. KHIM., 1967, pages 181-186, SU	1-26
X	FR 1 558 606 A (J.R. GEIGY S.A.) 28 February 1969 see the whole document	1-26
X	WILLIAM C. DRINKARD: "Some salts of symmetric phosphinic acids" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 74, no. 21, - 5 November 1952 pages 5520-5521, XP002093391 DC US see the whole document	1-26
1		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.  
PCT/EP 98/07350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2957931	A 25-10-1960	NONE		
FR 1558606	A 28-02-1969	AT	281428 B	25-05-1970
		AT	281866 B	10-06-1970
		BE	710033 A	29-07-1968
		CH	494714 A	15-08-1970
		DE	1668173 A	29-07-1971
		DE	1668174 A	22-07-1971
		FR	1555941 A	31-01-1969
		GB	1186991 A	08-04-1970
		GB	1162465 A	27-08-1969
		GB	1204285 A	03-09-1970
		NL	6801285 A	31-07-1968
		US	3488368 A	06-01-1970
		US	3534127 A	13-10-1970
		US	3563948 A	16-02-1971
		US	3742096 A	26-06-1973

---

フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y,  
D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I  
T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, B R, C  
A, C N, J P, K R, M X

(72)発明者 コルベ・ギュンター  
ドイツ連邦共和国、D-50169 ケルベン、  
ポストストラーセ、33

F ターム(参考) 4H028 AA35 BA06  
4H050 AB80 BA46 BB10 BE03 BE32  
WA12 WA26 WA29  
4J002 BC031 CF061 CF071 CL001  
EW136 FD136